

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
  - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- 
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**


**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Glass substrates coated with a stack of thin layers, application to glass sheets with infra-red radiation reflective properties and/or with solar radiation properties.**

Patent Number: EP0611213  
Publication date: 1994-08-17  
Inventor(s): BROCHOT JEAN-PIERRE (FR); RONDEAU VERONIQUE (FR); KOCH STEPHANIE (FR); GUISELIN OLIVIER (FR)  
Applicant(s): SAINT GOBAIN VITRAGE (FR)  
Requested Patent: ☐ EP0611213, B1  
Application Number: EP19940400289 19940210  
Priority Number(s): FR19930001546 19930211  
IPC Classification: C03C17/36  
EC Classification: C03C17/36  
Equivalents: AU5482094, AU673564, ☐ BR9400492, CA2115320, CN1093346, CZ9400291, DE69404690D, DE69404690T, ES2107759T, FI940619, ☐ FR2701475, ☐ JP6279060, NO940395, PL302208

**Abstract**

A transparent substrate (1), especially of glass, provided with a stack of thin layers comprising at least one metallic layer (5) with properties in the infrared, especially of low emission, arranged between two coatings based on dielectric material. The coating underlying the layer (5) with properties in the infrared comprises at least one wetting coating which is adjacent to the said layer (5) and which includes a layer (3) either based on tantalum oxide or based on niobium oxide. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 611 213 B 1

10 DE 694 04 690 T 2

51 Int. Cl. 6:  
C 03 C 17/36  
F3

DE 694 04 690 T 2

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 694 04 690.6  
86 Europäisches Aktenzeichen: 94 400 289.8  
86 Europäischer Anmeldetag: 10. 2. 94  
87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 17. 8. 94  
87 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 6. 8. 97  
47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12. 3. 98

30 Unionspriorität:

9301546 11. 02. 93 FR

73 Patentinhaber:

Saint-Gobain Vitrage "Les Miroirs", Courbevoie, FR

74 Vertreter:

Herrmann-Trentepohl und Kollegen, 81476  
München

84 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, LU, NL, PT, SE

72 Erfinder:

Koch, Stephanie, F-92600 Asnieres, FR; Rondeau,  
Veronique, F-93300 Aubervilliers, FR; Brochot,  
Jean-Pierre, F-75014 Paris, FR; Guiselin, Olivier,  
F-75017 Paris, FR

- 54 Glassubstrate beschichtet mit einer Häufung von dünnen Schichten, Anwendung für Glasscheiben mit Infrarot  
reflectierenden Eigenschaften und/oder mit sonnenstrahlungseigenschaften

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen  
das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen  
und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden  
ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht  
worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 04 690 T 2

31.10.97

EP 0 611 213

Die Erfindung betrifft insbesondere aus Glas bestehende transparente Substrate, die mit einem Aufbau aus dünnen Schichten überzogen sind, der mindestens eine Metallschicht umfaßt, welche auf die Sonneneinstrahlung und die Infrarotstrahlung mit großer Wellenlänge einwirken kann.

Sie betrifft auch die Verwendung solcher Substrate zur Herstellung thermischer Isolier- und/oder von Sonnenschutzverglasungen. Diese sind sowohl für die Ausrüstung von Gebäuden als auch von Fahrzeugen vorgesehen, um insbesondere die Klimatisierungsleistung und/oder eine übermäßige Erwärmung zu verringern, die auf den ständig wachsenden Einfluß der verglasten Flächen auf den von Menschen benutzten Raum zurückzuführen ist.

Ein bekannter Typ eines Aufbaus aus dünnen Schichten, der dem Substrat insbesondere ein niedriges Emissionsvermögen verleihen soll, besteht aus mindestens einer Metallschicht wie einer Silberschicht, die zwischen zwei Schichten aus dielektrischem Material wie Metalloxidschichten angeordnet ist. Dieser Aufbau wird im allgemeinen durch eine Abfolge von Abscheidevorgängen hergestellt, die mittels eines Vakuumverfahrens wie der gegebenenfalls magnetfeldgestützten Kathodenzerstäubung durchgeführt werden.

Wenn auch die thermischen Eigenschaften, insbesondere das Emissionsvermögen, einer beschichteten Verglasung im wesentlichen von der Silberschicht bestimmt werden, so erfüllen doch die dielektrischen Materialschichten mehrere Aufgaben, da sie vor allem auf das optische Aussehen des Substrats durch Interferenz einwirken. Außerdem erlauben sie den Schutz der Silberschicht vor chemischen und/oder mechanischen Einflüssen.

So ist aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 226 993 ein Aufbau bekannt, der eine Silberschicht enthält, die zwischen zwei Schichten aus einem dielektrischen Material angeordnet ist, das aus einem Zinn-Zink-Mischoxid besteht. Dieser Aufbau besitzt zusätzlich als Haftschichten bezeichnete sehr dünne Schichten aus Metall, insbesondere Kupfer, die zwischen der Silberschicht und der jeweiligen Oxidschicht eingelegt sind, um die gegenseitige Haftung zu vergrößern, was zu einer Erhöhung der gesamten Beständigkeit des Aufbaus führt.

Weiterhin ist, immer noch unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Silberschicht, im französischen Patent FR-B-2 641 271 ein Aufbau beschrieben, worin die Silberschicht zwischen zwei Beschichtungen aus dielektrischem Material angeordnet ist, wobei die jeweilige Beschichtung aus mehreren Metalloxidschichten besteht. Die unter der Silberschicht befindliche Beschichtung ist aus drei übereinanderliegenden Oxidschichten zusammengesetzt, wovon eine eine Zinnoxidschicht ist und die an die Silberschicht angrenzende Schicht aus Zinkoxid besteht und gemäß diesem Dokument einen schützenden Einfluß auf das Silber hat, insbesondere indem sie es gegenüber einem Sauerstoffangriff weniger anfällig macht. Andererseits ist die Dicke der Zinkschicht gering, da durch das außerdem wenig widerstandsfähige Zinkoxid die Gefahr besteht, bei zu großer Menge den gesamten Aufbau empfindlich werden zu lassen. Im französischen Patent FR-B-2 641 272, das dem Patent US-5 153 054 entspricht und dessen Lehre der des obigen französischen Patents sehr nahe ist, wird darüber hinaus festgestellt, daß das Vorhandensein einer Zinkoxidschicht auf der Opfermetallschicht, mit welcher die Silberschicht überzogen ist, ebenfalls zu deren Schutz vor Oxidation beiträgt.

Deshalb liegt der Erfindung als eine Aufgabe die Bereitstellung eines neuen Typs eines Aufbaus aus (einer) funktionellen Schicht(en) zugrunde, der nicht nur eine zufriedenstellende Beständigkeit, sondern darüber hinaus verbesserte thermische Eigenschaften, insbesondere niedrigere Emissionskoeffizienten,

31.10.97

- 3 -

besitzt, ohne daß dies zu Lasten der optischen Eigenschaften geht.

Eine andere erfindungsgemäße Aufgabe, die gegebenenfalls mit der ersten kombiniert wird, besteht darin, diesen Typ eines Aufbaus, der verbesserte optische Eigenschaften, speziell höhere Werte des Lichttransmissionsgrades, aufweist, unter Beibehaltung guter thermischer Eigenschaften herzustellen.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht in einem insbesondere gläsernen transparenten Substrat, das mit einem Aufbau aus dünnen Schichten versehen ist, der wenigstens eine Metallschicht mit Eigenschaften im Spektralbereich der Sonnenstrahlung und/oder des Infrarots, speziell mit niedrigem Emissionsvermögen, enthält, die zwischen zwei Beschichtungen auf der Grundlage eines dielektrischen Materials angeordnet ist. Dieser Aufbau ist erfindungsgemäß derart entworfen, daß die unter der Metallschicht befindliche Beschichtung mindestens eine "Benetzungsbeschichtung", die entweder eine Schicht auf der Grundlage von Tantaloxid oder eine Schicht auf der Grundlage von Nioboxid enthält, die gegebenenfalls mit einer feinen Schicht auf der Grundlage eines Metalls oder einer Metallegierung wie einer Chromnickellegierung oder Zinn überzogen ist, und unter dieser Benetzungsbeschichtung mindestens eine Schicht auf der Grundlage eines Metallnitrids oder Metalloxids, das kein Tantaloxid oder Nioboxid ist, umfaßt.

Die Metallschicht, welche die Eigenschaften im sichtbaren und/oder im Infrarotbereich des Spektrums besitzt, hat erfindungsgemäß vorzugsweise ein niedriges Emissionsvermögen und Silber als Grundlage. Sie wird anschließend als "funktionelle Schicht" bezeichnet.

Beim Vergleich der Qualität der optischen und thermischen Eigenschaften eines wie zuvor definierten Aufbaus mit der eines Aufbaus, der die gleiche funktionelle Schicht mit derselben Dicke, aber keine "Benetzungsbeschichtung" auf der Grundlage



von Tantaloxid oder Nioboxid enthält, bemerkt man völlig überraschend, daß der erfindungsgemäße Aufbau ein niedrigeres Emissionsvermögen und sogar einen höheren Lichttransmissionsgrad aufweist. Von den Erfindern ist somit festgestellt worden, daß die Wahl des Charakters der Beschichtungen aus dielektrischem Material und insbesondere der unter der funktionellen Schicht befindlichen Beschichtung nicht nur die chemische und/oder physikalische Beständigkeit des die funktionelle Schicht schützenden Aufbaus, sondern auch ihre inneren Eigenschaften wie den Emissionskoeffizienten beeinflusst.

Zur Erklärung dieses Phänomens kann die Hypothese aufgestellt werden, daß Tantaloxid und Nioboxid für die entsprechende Kristallisation einer Schicht aus einem Metall wie Silber besonders günstig sind und eine bessere Benetzung und damit ein gleichmäßigeres Wachstum der Schicht fördern, das an der Oberfläche weniger voneinander entfernte Inseln aufweist. Das drückt sich in einer außergewöhnlichen Homogenität und höheren Gleichmäßigkeit dieser Schicht aus, was zur Verbesserung ihrer Eigenschaften führt.

Erfindungsgemäß kann in Abhängigkeit von der Dicke der betreffenden funktionellen Schicht und/oder den erforderlichen Eigenschaften ein beliebiger sinnvoller Kompromiß geschlossen werden, da die Erfindung insbesondere niedrigere Emissionskoeffizienten bei einer funktionellen Schicht mit gleicher Dicke oder einen unveränderten Emissionskoeffizient bei kleinerer Schichtdicke ermöglicht.

Der große erfindungsgemäße Vorteil besteht darin, daß diese Art eines Kompromisses geschlossen werden kann, ohne daß er auf Kosten der optischen Eigenschaften, insbesondere des Lichttransmissionsgrades, geht, was beispielsweise sowohl für das Gebiet des Bauwesens als auch des Automobilbaus von größter Bedeutung ist. Bisher sind niedrigere Emissionskoeffizienten nur durch Erhöhung der Dicke der funktionellen Schicht erhalten worden, wodurch sich der Lichttransmissionsgrad verringerte.

Die unter der funktionellen Schicht befindliche Beschichtung enthält deshalb außer obengenannter Benetzungsbeschichtung eine dünne Schicht auf der Grundlage eines Metalloxids wie Zinnoxid bzw. Titanoxid oder eines Nitrids, beispielsweise Siliciumnitrid. Der Vorteil dieser Ausführungsform besteht darin, daß erfindungsgemäß der gewünschte "Benetzungseffekt" mit einer Dicke der Tantaloxid- oder Nioboxidschicht erhalten werden kann, die relativ klein sein kann. Desweiteren ist es notwendig, daß die darunter befindliche gesamte Beschichtung eine bestimmte Dicke beibehält, um die Interferenz- und Schutzeffekte der funktionellen Schicht zu bewahren. Da die Abscheidungsgeschwindigkeit des Tantaloxids oder Nioboxids nicht sehr hoch ist, insbesondere wenn der Abscheidevorgang durch ein Kathodenzerstäubungsverfahren durchgeführt wird, ist es deshalb günstig, unter dieser Benetzungsbeschichtung eine dielektrische Schicht aufzubringen, deren Abscheidungsgeschwindigkeit deutlich höher ist, wie beispielsweise eine Zinnoxidschicht. Damit kann die Erfindung durchgeführt werden, ohne dabei den Produktionstakt wesentlich zu verlangsamen. Darüber hinaus können dadurch Kosten für das Ausgangsmaterial, Niob und Tantal, eingespart werden, deren Targets für die Kathodenzerstäubung aus teureren Metallen als beispielsweise Zinn hergestellt sind.

Vorzugsweise wird außerdem auf der funktionellen Schicht eine Schicht aus Metall oder auf der Grundlage einer Metallegierung wie einer Chrom-Nickel-Legierung aufgebracht, die als "Opferschicht" bezeichnet wird, da ihre Aufgabe darin besteht, die funktionelle Schicht während des anschließenden Abscheidens des dielektrischen Materials auf ihr, das üblicherweise mittels einer reaktiven Kathodenzerstäubung erfolgt, d.h. in Gegenwart von Sauerstoff erfolgt, vor Oxidation zu schützen. Im Endprodukt ist dieser Opferschicht deshalb entsprechend ihrer Dicke und den Abscheidebedingungen teilweise oder vollständig oxidiert.

Die Beschichtung aus dielektrischem Material, welche sich über der funktionellen Schicht befindet, umfaßt vorteilhafterweise mindestens eine Schicht auf der Grundlage von Zinnoxid und/oder eine Schicht auf der Grundlage von Tantaloxid und/oder eine Siliciumnitridschicht. Der Vorteil einer Kombination, die aus einer Zinnoxidschicht besteht, die mit einer anderen Schicht, insbesondere Tantaloxidschicht oder einer anderen Schicht, überzogen ist, besteht darin, daß, wie oben erwähnt, die Abscheidegeschwindigkeit des Zinnoxids recht hoch ist. Andererseits ist insbesondere das Tantaloxid ein recht hartes und kompaktes Oxid, das den gesamten Aufbau wirkungsvoll vor Korrosion schützt. Indem so diese Beschichtung verdoppelt wird, können der Vorteil einer zufriedenstellenden Herstellungsgeschwindigkeit und eines äußerst dauerhaften Endproduktes zusammentreffen.

Für die Dicken der Schichten und Beschichtungen des erfindungsgemäßen Aufbaus wird vorzugsweise eine Dicke der funktionellen Schicht von 7 bis 12 Nanometer, eine Gesamtdicke der darunter befindlichen Beschichtung von 30 bis 60 Nanometern und eine Gesamtdicke der über der funktionellen Schicht befindlichen Beschichtung von ebenfalls 30 bis 60 Nanometern gewählt.

Vorteilhafterweise hat die Schicht auf der Grundlage von Tantaloxid oder Nioboxid, die ein Teil der "Benetzungsbeschichtung" ist, eine Dicke von 5 bis 30 Nanometern, vorzugsweise von 5 bis 20 Nanometern und insbesondere von etwa 10 Nanometern. Dieser Schichtdickenbereich ist ausreichend, um den gewünschten Einfluß auf die Eigenschaften der funktionellen Schicht zu erreichen. Weiterhin wird für die Opferschicht eine Dicke von vorzugsweise 0,3 bis 8 Nanometern, insbesondere 1 bis 3 Nanometern, oder auch von etwa 6 Nanometern gewählt. Die optionale Metallschicht, mit welcher die Tantaloxid- oder Nioboxidschicht der Benetzungsbeschichtung überzogen sein kann, hat eine Dicke von 0,3 bis 1 Nanometern.

Alle diese Eigenschaften ermöglichen die Herstellung von Verglasungen, insbesondere Mehrfachisolierverglasungen, deren Emissionskoeffizient kleiner oder gleich 0,08 beträgt und deren Lichttransmissionsgrad hoch bleiben und insbesondere größer oder gleich 75 % betragen kann, wenn es sich um eine Doppelverglasung handelt.

Es ist selbstverständlich, daß die erfindungsgemäßen Vorteile noch größer werden, wenn man auf die vorhandenen Substrate nicht eine, sondern mehrere funktionelle Schichten, beispielsweise zwei funktionelle Schichten, die zwischen drei Beschichtungen auf der Grundlage eines dielektrischen Materials angeordnet werden, aufbringt. Dabei wird vorteilhafterweise jede der funktionellen Schichten mit der erfindungsgemäßen Benetzungsbeschichtung versehen.

Weitere vorteilhafte erfindungsgemäße Merkmale und Einzelheiten werden anschließend anhand der folgenden Beispiele unter Bezugnahme auf die Figur 1 erläutert.

Es ist festzustellen, daß in diesen Beispielen die aufeinander folgenden Abscheidenvorgänge für die dünnen Schichten mittels eines magnetfeldgestützten Kathodenzerstäubungsverfahrens durchgeführt werden, wobei aber auch ein beliebiges Vakuumverfahren angewendet werden kann, das eine gute Beherrschung der Dicken der hergestellten Schichten erlaubt.

Die Substrate, auf denen die Aufbauten aufgebracht werden, sind 4 Millimeter dicke Substrate aus Kalk-Natron-Silikat-Glas.

In Figur 1 ist das Glassubstrat 1 mit einer Tantaloxid- oder Nioboxidschicht 3 überzogen, die auf einer Zinnoxidschicht 2 und unter einer feinen Chromnickel- oder Zinnschicht 4 angeordnet ist. Darauf befindet sich die funktionelle Schicht 5 auf Silbergrundlage, die mit einer Opferschicht 6 auf der Grundlage einer Chromnickellegierung überzogen ist, auf welcher eine

Zinnoxidschicht 7 und/oder eine Tantaloxidschicht 8 angeordnet ist/sind.

Die Abscheideanlage umfaßt mindestens eine Zerstäubungskammer, die mit Kathoden ausgerüstet ist, die mit Tagets aus geeigneten Materialien versehen sind, unter welchen das Substrat 1 nacheinander durchläuft. Die Abscheidebedingungen für die jeweiligen Schichten sind wie folgt:

- Schicht 5 auf Silbergrundlage wird mittels eines Silbertagets unter einem Druck von  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa) in einer Argonatmosphäre abgeschieden,
- die Schicht(en) 2,7 auf der Grundlage von  $\text{SnO}_2$  wird(werden) durch reaktive Kathodenzerstäubung mittels eines Zinntagets unter einem Druck von  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa) in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre mit 36 Volumen-% Sauerstoff abgeschieden,
- die Schicht(en) 3,8 auf der Grundlage von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  wird(werden) durch reaktive Kathodenzerstäubung mittels eines Tantal- oder Niobtagets unter einem Druck von  $8 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,8 Pa) in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre mit etwa 10 Volumen-% Sauerstoff abgeschieden,
- die Schicht(en) 4,6 auf der Grundlage von NiCr oder Sn wird (werden) mittels eines Tagets aus einer Chrom-Nickel-Legierung oder aus Zinn unter demselben Druck in einer Argonatmosphäre abgeschieden.

Die Leistungsdichten und die Durchlaufgeschwindigkeiten für das Substrat werden auf bekannte Weise derart eingestellt, daß die gewünschten Schichtdicken erhalten werden.

Eine erste Beispielreihe betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen "Benetzungsbeschichtung", die Tantaloxid enthält.

Beispiele 1 bis 6

Anhand dieser Beispiele wird die erfindungsgemäße Verbesserung des niedrigen Emissionsvermögens erläutert.

Beispiel 1 ist das Vergleichsbeispiel, da es keine Benetzungsbeschichtung aus Tantaloxid besitzt. Die Beispiele 2 bis 4 sind ebenfalls Vergleichsbeispiele, die nicht erfindungsgemäß sind.

In der folgenden Tabelle 1 ist die Struktur des jeweiligen Aufbaus und die Dicke in Nanometern der jeweils vorhandenen Schichten zusammengefaßt.

Tabelle 1

		Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
SnO <sub>2</sub>	(2)	40	-	-	-	30	30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(3)	-	38	38	38	10	10
Ni-Cr	(4)	1	1	1	1	1	1
Ag	(5)	9	9	7,9	9	9	9
Ni-Cr	(6)	3	3	3	3	3	3
SnO <sub>2</sub>	(7)	40	-	-	40	-	30
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(8)	-	38	38	-	38	10

Danach werden die so beschichteten 6 Substrate jeweils mit einem weiteren Substrat aus ähnlichem Glas (4 mm dickem Kalk-Natron-Silikat-Glas), das vom ersten durch eine 12 mm dicke Gasschicht, hier Luftschicht, getrennt ist, zusammengebaut.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind für die jeweiligen Beispiele die Werte des Lichttransmissionsgrades  $T_L$  in %, des Energiedurchgangsgrades  $T_E$  in % (gemessen nach der Normlichtart  $D_{65}$ ), des Gesamtenergiedurchlaßgrades  $g$  (ohne Einheit entspricht dem Verhältnis der gesamten durch die Verglasung hindurchgehenden Energie zur auffallenden Sonnenenergie), des als K-Wert bezeichneten Flächenwärmedurchgangskoeffizienten, ausge-

31.10.97

- 10 -

drückt in  $\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$  und des dimensionslosen Emissionskoeffizienten  $\epsilon$ .

Tabelle 2

Beispiel	$T_L$	$T_E$	FS	g	$\epsilon$
1	74,4	52,6	0,64	1,77	0,09
2	77,9	55,2	0,64	1,72	0,06
3	77,5	58,2	0,68	1,76	0,08
4	76,9	54,1	0,64	1,75	0,07
5	76,6	54,6	0,64	1,74	0,07
6	75,6	52,9	0,64	1,76	0,08

In sämtlichen Beispielen, außer dem Beispiel 3, ist somit die Dicke der Silberschicht 5, die Dicke der darunter befindlichen Gesamtbeschichtung von etwa 40 Nanometer und die Dicke der auf der Silberschicht 5 befindlichen Gesamtbeschichtung 6, 7, 8, die ebenfalls etwa 40 Nanometer beträgt, gleich.

Vergleicht man das Beispiel 1 mit dem Beispiel 4, dessen einziger Unterschied zu Beispiel 1 darin besteht, daß anstelle einer  $\text{SnO}_2$ -Schicht unter der Silberschicht eine  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht verwendet worden ist, so stellt man fest, daß es durch das Vorhandensein dieser  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht (Beispiel 4) möglich wird, den Emissionskoeffizienten von 0,09 auf 0,07 zu senken, was eine beträchtliche Verbesserung darstellt. Dieses Absenken des Emissionskoeffizienten wird außerdem von einer Erhöhung des  $T_L$  von 74,4 auf 76,9 % begleitet, die ebenfalls nicht zu vernachlässigen und sehr vorteilhaft ist.

Die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 6 stellen einen Kompromiß dar, die darunter befindliche Beschichtung außer der  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht eine erste  $\text{SnO}_2$ -Schicht enthält.

Völlig überraschend ist, daß selbst bei einer niedrigen Dicke die  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht weiterhin auf die Eigenschaften der Silberschicht einen sehr günstigen Einfluß ausübt, da deren Emissionskoeffizient kleiner oder gleich 0,08 bleibt. Die  $T_L$  dieser beiden Beispiele sind immer noch höher als die des Vergleichsbeispiels 1. Der nicht zu vernachlässigende Vorteil einer



solchen Verdoppelung der darunter befindlichen Beschichtung besteht darin, daß dadurch die Herstellungskosten gesenkt werden können, da die Tantal- teurer als die Zinn-Tagets sind, und zu einer Erhöhung des Produktionstaktes beigetragen werden kann (es ist technisch nachgewiesen, daß die Abscheidegeschwindigkeit des Tantaloxids niedriger als die des Zinnoxids ist).

Alles ist somit vom Niveau der gewünschten Eigenschaften abhängig. So ist den Beispielen 2 und 3 zu entnehmen, daß die Eigenschaften des Aufbaus durch das Vorhandensein einer relativ dicken  $Ta_2O_5$ -Schicht 8 auf der Silberschicht 5 weiter verbessert werden können, wobei es im Beispiel 2, das gleichzeitig unter der Silberschicht mit einer 38 nm dicken  $Ta_2O_5$ -Schicht und auf der Silberschicht mit einer 40 nm dicken  $Ta_2O_5$ -Schicht versehen ist, ermöglicht, den außerordentlich niedrigen Emissionskoeffizienten von 0,06 bei einem  $T_L$  zu erreichen, der etwa bei 78 % liegt.

Eine andere Entscheidung kann darin bestehen, eine Verringerung der Dicke der Silberschicht 5 zu versuchen, ohne dabei die Eigenschaften des Aufbaus zu verschlechtern. So zeigt das Beispiel 3, das bei einer Verringerung der Dicke der Silberschicht um etwa 12 % es durch das Vorhandensein der beiden  $Ta_2O_5$ -Schichten möglich ist, einen niedrigen Emissionskoeffizienten von 0,08 und einen hohen  $T_L$  von etwa 78 % beizubehalten. Desweiteren ist der Wert des  $T_E$  im Beispiel 3 wesentlich höher als der im Beispiel 1, während die Werte der Emissionskoeffizienten nahe beieinander liegen, was für den Gesamtwärme-  
gewinn für den Raum, der mit diesem Typ einer Verglasung ausgestattet wird, sehr vorteilhaft ist.

Außerdem ist festzustellen, daß durch das Vorhandensein einer  $Ta_2O_5$ -Schicht auf der Silberschicht, die gegebenenfalls mit einer Zinnschicht verbunden ist, ganz wesentlich zur Erhöhung der chemischen und physikalischen Beständigkeit des Aufbaus beiträgt.

Beispiele 7 bis 12

Um den jeweiligen Einfluß der Schicht 3 aus  $Ta_2O_5$  und der Schicht 4 aus Ni-Cr unter der Schicht 5 aus Silber besser analysieren zu können, wurde eine zweite Reihe aus Beispielen 7 bis 12 hergestellt, wobei die Aufbauten dieses Mal auf der Schicht 5 aus Silber keine Oxidschichten 7, 8 besaßen.

Das Beispiel 7 ist das Vergleichsbeispiel, das unter der Silberschicht 5 keine  $Ta_2O_5$ -Schicht aufweist. Das Beispiel 8 ist ebenfalls ein Vergleichsbeispiel, das nicht erfindungsgemäß ist.

Die Beschaffenheit und die Dicken in Nanometer der Schichten dieser Beispiele sind der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Bsp.	$SnO_2$ (2)	$Ta_2O_5$ (3)	NiCr (4)	AG (5)	NiCr (6)
7	40	-	1	9	3
8	-	38	-	9	3
9	35	5	-	9	3
10	32,5	7,5	-	9	3
11	40	10	-	9	3
12	25	15	-	9	3

Zur Bewertung der Eigenschaften dieser Aufbauten wurde dieses Mal ihr Flächenwiderstand  $R_{\square}$ , ausgedrückt in Ohm, durch die Vier-Punkt-Methode gemessen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Beispiele	$R_{\square}$
7	8,0
8	6,5
9	7,8
10	7,5
11	7,2
12	7,2

Unter der Voraussetzung, daß der Flächenwiderstand mit guter Näherung proportional zum Emissionskoeffizienten angenommen werden kann, ist erneut festzustellen, daß von der darunter befindlichen  $Ta_2O_5$ -Schicht eine beträchtliche Verbesserung beigetragen wird, selbst, wie das in den Beispielen 9 und 10 der Fall ist, wenn sie nur eine niedrige Dicke hat.

Diese Beispiele zeigen auch, daß die Schicht 4 aus NiCr nur wahlweise ist und die  $Ta_2O_5$ -Schicht allein ausreicht, um beträchtliche Verbesserungen der optischen Eigenschaften der Silberschicht herbeizuführen.

Desweiteren konnten durch eine Untersuchung mittels Elektronenmikroskopie Erkenntnisse über den Oberflächenzustand der Silberschichten gewonnen werden. Diese Untersuchung wurde auf den Oberflächen der beiden Quadratmikrometer durchgeführt. Sie wurde zunächst auf der Silberschicht (5) eines Aufbaus 7', der gleich dem des Beispiels 7 ist, außer daß es keine NiCr-Schicht (4), und danach auf der Silberschicht (5) des Aufbaus des Beispiel 8 durchgeführt.

In der folgenden Tabelle 5 sind die Untersuchungsergebnisse, d.h. die Werte in Nanometern der Höhen zwischen Tal und Pic ("peak-to-valley" auf englisch) sowie die mittlere Seitenabmessung der Banden ebenfalls in Nanometer (d.l.m), die auf der Oberfläche dieser Schicht vorhanden sind, zusammengefaßt.

Tabelle 5

Beispiel	Tal-Pic	d.l.m
7'	11,3	30
8	10,0	70

Diese Zahlenwerte können auf folgende Art und Weise interpretiert werden: Wird eine Silberschicht anstelle auf einer  $\text{SnO}_2$ -Schicht auf einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Schicht (Beispiel 8) aufgebracht, so wird die Rauhtiefe des Oberflächenzustandes des Silbers etwas verringert, was sich in etwas niedrigeren Tal-Pic-Werten ausdrückt. Demgegenüber wird dazu parallel die Breite der Bänder oder Aggregate stark vergrößert. Diese Vergrößerung drückt sich in dem in der Erfindung festgestellten Benetzungseffekt aus in dem Maße in welchem die "breiteren" Bänder der Schicht eine höhere Gleichmäßigkeit der Oberfläche verleihen, was zu verbesserten Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit, führt.

Das folgende Beispiel betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen "Benetzungsbeschichtung" die hier Nioboxid enthält.

Beispiel 13

In der folgenden Tabelle 6 ist die Beschaffenheit des Aufbaus gemäß diesem Beispiel und die Dicke der jeweiligen Schichten in Nanometern zusammengefaßt.

Tabelle 6

		Beispiel 13
$\text{SnO}_2$	(2)	35
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	(3)	10
Sn	(4)	1
Ag	(5)	10
Ni-Cr	(6)	6
$\text{SnO}_2$	(7)	45

In diesem Typ eines Aufbaus ist die die Silberschicht (5) bedeckende Ni-Cr-Schicht (6) dicker als in den vorhergehenden Beispielen, was zur Folge hat, daß der Lichttransmissionsgrad der Einheit aus mit dem Aufbau versehenem Trägersubstrat auf einen Wert von unter 70 % und insbesondere auf etwa 60 bis 65 % etwas gesenkt wird. Bestimmte Verwendungszwecke können jedoch Verglasungen mit niedrigeren Lichttransmissionsgraden verlangen. Der Einfluß des darunter befindlichen Nioboxids (3) auf die Eigenschaften der und die Bedeckung mit der Silberschicht (5) ist ganz ähnlich dem des Tantaloxids, weshalb es, verglichen mit dem Tantaloxid, mindestens genauso wirkungsvoll ist, wobei es aber für die Kosten der Ausgangsmaterialien etwas günstiger ist.

Demzufolge sind erfindungsgemäß zwei neue Typen einer dielektrischen Beschichtung entwickelt worden, die sich unter einer funktionellen Schicht befindet, welche vorteilhafterweise deren Eigenschaften beeinflussen und sehr flexibel einsetzbar sind.

mindestens eine Benetzungsbeschichtung, die an diese Schicht (5) angrenzt und eine Schicht (3) entweder auf der Grundlage von Tantal- oder von Nioboxid enthält, und unter der Benetzungsbeschichtung mindestens eine dünne Schicht (2) auf der Grundlage eines Metallnitrids oder Metalloxids, das kein Tantal- oder Nioboxid ist, umfaßt.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Benetzungsbeschichtung eine Schicht (3) auf der Grundlage von Tantal- oder Nioboxid enthält, welche von einer Schicht (4) auf der Grundlage eines Metalls oder einer Metallegierung mit einer Dicke von 0,3 bis 1 Nanometer bedeckt ist.
3. Substrat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot Silber zur Grundlage hat.
4. Substrat nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (4) auf der Grundlage eines Metalls oder einer Metallegierung der Benetzungsbeschichtung aus einer Chromnickellegierung oder Zinn besteht.
5. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die unter der Metallschicht (5) mit Ei-

genschaften im Infrarot befindliche Beschichtung unter der Benetzungsbeschichtung mindestens eine dünne Schicht (2) auf der Grundlage eines Metalloxids, insbesondere eine Schicht auf der Grundlage von Zinn- bzw. Titanoxid, oder eines Nitrids wie Siliciumnitrid enthält.

6. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot mit einer insbesondere 0,3 bis 8 Nanometer dicken Schutzschicht (6) auf der Grundlage eines Metalls oder einer Metallegierung wie einer Chromnickellegierung bedeckt ist.
7. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die über der Metallschicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot befindliche Beschichtung auf der Grundlage eines dielektrischen Materials mindestens eine dünne Metalloxidschicht, insbesondere eine Schicht (7) auf der Grundlage von Zinnoxid und/oder eine Schicht (8) auf der Grundlage von Tantaloxid, und/oder eine Siliciumnitridschicht enthält.
8. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot 7 bis 12 Nanometer dick ist.
9. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die unter der Schicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot befindliche Beschichtung insgesamt 30 bis 60 Nanometer dick ist.
10. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Benetzungsbeschichtung gehörende Schicht (3) auf der Grundlage von Tantal- oder Nioboxid eine Dicke von 5 bis 30 Nanometer, vorzugsweise 5 bis 20 Nanometer und insbesondere von etwa 10 Nanometern besitzt.

11. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die über der Metallschicht (5) mit Eigenschaften im Infrarot befindliche Beschichtung (6, 7) aus dielektrischem Material insgesamt 30 bis 60 Nanometer dick ist.

12. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Aufbau aus dünnen Schichten versehen ist, der zwei Metallschichten (5) mit Eigenschaften im Infrarot umfaßt.

13. Verwendung des Substrats nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einer Mehrfachverglasung mit niedrigem Emissionsvermögen, die insbesondere einen Emissionskoeffizienten von kleiner oder gleich 0,08 und einen hohen Lichttransmissionsgrad  $T_L$  von speziell größer oder gleich 75 % oder von kleiner oder gleich 70 % und insbesondere von etwa 60 bis 65 % aufweist.



31.10.97

EP 0 611 213

- 20 -

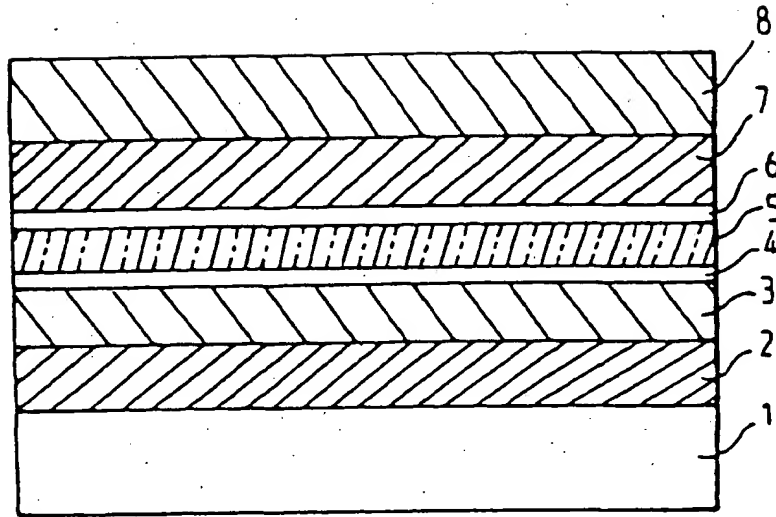


FIG. 1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**